

I -1- INTRODUCTION:

L'acier est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0,008% à environ 2,11% en masse). La teneur en carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés de l'acier : au-dessous de 0,008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle de fer; au-delà de 2,11%, les inclusions de carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de fonte.

Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage, on parle des aciers doux, mi doux, mi durs, durs ou extra durs (classification traditionnelle). On peut acquérir les aciers sous des formes et des propriétés très variées grâce à l'ajout des éléments d'addition et la diversité des traitements thermiques.

Outre ces diverses potentialités, et comparativement aux autres alliages métalliques, l'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul de valeurs élevées dans les propriétés mécaniques fondamentales, résistance aux efforts (module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique), dureté et résistance aux chocs (résilience). D'autre part, leur coût d'élaboration reste relativement modéré, car le minerai de fer est abondant sur terre (environ 5% de l'écorce).

On peut néanmoins leur reconnaître quelques inconvénients, notamment leur mauvaise résistance à la corrosion, mais à laquelle on peut remédier, soit par divers traitements de surface (peinture, brunissage, zingage, etc.), soit par l'addition d'éléments réalisant des nuances dites inoxydables. Par ailleurs, les aciers sont difficilement moulables, donc peu recommandés pour les pièces volumineuses de formes complexes (bâtis de machines, par exemple). On leur préfère alors des fontes [1].

I-2- COMPOSITION DES ACIER

En fait, les aciers sont des alliages fer-carbone contenant du silicium, manganèse, soufre et phosphore en quantité faible pour la famille des aciers non alliés. Des additions judicieuses d'éléments, comme le Si, Ni, Mo, Cr,... au cours de l'élaboration ou du traitement de l'alliage liquide permettent de modifier le comportement à la solidification et aussi d'ouvrir l'éventail des structures obtenues. Cette catégorie d'aciers faiblement ou fortement alliés offre une gamme de performances mécaniques, physico-chimiques, électriques,... assez considérable. De plus, ces matériaux se prêtent bien aux traitements thermiques, ce qui permet encore d'en diversifier les performances [1].

I-3-INFLUENCE DES ELEMENT D'ADDITION SUR LES ACIER

L'action des éléments d'addition sur les caractéristiques des aciers dépend essentiellement de deux facteurs :

Le premier facteur est le type de modification qu'ils apportent de stabilité de l'austénite. Certains éléments, appelés gamma gènes tels que le nickel et le manganèse, élargissent le domaine de stabilité de l'austénite et abaissent les températures de transformation. On peut donc obtenir des structures austénitiques. D'autres éléments, dits

alphagènes comme le silicium, le chrome et le molybdène rétrécissent le domaine de stabilité de l'austénite et élèvent les températures de transformation.

Le deuxième facteur est la tendance des éléments à se substituer en partie aux atomes de fer de la cémentite Fe_3C , ou à former des carbures. Par ordre d'affinité avec le C : Cr, W, Mo, V, Ti, Nb. Le Si et le Ni qui ne forment pas des carbures se retrouvent en solution dans la ferrite. Les éléments les plus fréquemment incorporés sont, outre le silicium et le manganèse, le nickel et le chrome; le molybdène, le tungstène et le vanadium, puis, moins fréquemment, l'aluminium, le titane, le niobium. Le cobalt, le cuivre, le bore, le soufre, le phosphore, l'azote répond aussi à certains buts particuliers.

Selon le pourcentage, chaque élément confère à l'acier des propriétés spécifiques déterminées. En présence de plusieurs éléments, une description des principales influences sur l'acier par des éléments d'alliage et des impuretés [1].

I-4-REVETEMENT

Le recouvrement de substrats au moyen de revêtement et films minces dans des buts divers est depuis plusieurs années le sujet de recherche et de développement. En particulier, les possibilités qu'il offre dans le domaine mécanique notamment la finition des outils. Ces revêtements de plus en plus utilisés accroître la résistance à l'usure et améliorer les propriétés au frottement des matériaux. Parmi les techniques utilisées en vue d'accroître l'efficacité et la durée de vie de ces matériaux figurent les dépôts par voie électrolytique et les dépôts physique et chimique en phase vapeur.

Il a également prouvé que le phénomène de corrosion provoque des pertes économiques considérables. On estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier est perdue sous forme de rouille chaque année [2]. Par conséquent le recouvrement influence uniquement sur la surface ce qu'il est une opération économique au moyen de la matière et du coût.

I- 4 -1- DÉPÔT PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE:

Nous effectuons quelques brefs rappels sur les revêtements électrolytiques déposés sur les aciers en vue d'accroître la résistance de ses matériaux contre la corrosion. Ce type de revêtement a simplement pour but la production d'une couche mince d'un métal pour améliorer les propriétés de surface de point de vue mécanique comme l'accroissement de sa dureté.

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électrodépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones [3].

La déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes, Me^{Z+} , en atomes métalliques, Me, et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat[3], ceci se traduit par la réaction globale suivante:



Avant de parler l'électrodéposition du Zinc nous présentons des informations sur propriétés du Zinc.

Le zinc est un métal gris bleuâtre qui est toujours bivalent. C'est un conducteur relativement pauvre d'électricité et de chaleur. Il cristallise dans le système hexagonal compact avec les paramètres de maille suivante : $a=2.664 \text{ Å}$ et $c= 4.947 \text{ Å}$. Les propriétés physiques du zinc sont indiquées dans le tableau 1 [2].

Tableau I-1 : Propriétés physiques du zinc [2].

Numéro atomique	30
Masse molaire	65,38 (4) g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,14 g.cm ⁻³
Point de fusion	419,5 ° C
Point d'ébullition	907 ° C (sous 1 atm)
Enthalpie de fusion(à 25°C)	7,32 kJ.mol ⁻¹
Capacité thermique spécifique	25,470 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Commande magnétique	Diamagnétique

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion. La réaction d'oxydation se produit soit par dissolution du matériau dans le milieu, soit par la formation d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou d'autres composés oxydés dont la stœchiométrie est plus ou moins complexe. Ils sont adhérents ou non aux surfaces corrodées [2].

Dans la majorité des cas, le zinc et ses alliages ne doivent leur longévité qu'à la formation en surface d'une couche d'oxyde (couche passive) qui joue un rôle de barrière entre le milieu oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur une échelle de temps comparable à la durée de vie du matériau. [2].

L'électrodéposition du Zinc se fait généralement sur tôle laminée à froid. La tôle d'acier est directement recouverte d'un revêtement électrolytique de Zinc de grande pureté. Le Processus d'électrolyse assure une parfaite homogénéité de la couche protectrice de Zinc, une épaisseur régulière du dépôt tant sur la largeur de la bande ainsi que la possibilité de réaliser des épaisseurs de Zinc différentes sur les deux faces.

I -4 -1-1 Principe du processus électrolytique:

L'électrolytique contient des ions de Zinc : généralement en milieu sulfate ou en milieu chloré. L'acidité de l'électrolyte est réglée a fin d'obtenir des courants élevés pour le dépôt dans tout sois entrainer la corrosion des installations. Le Zinc devant a la cathode provient soit de l'anode via l'électrolyte, soit d'une source extérieure via de l'électrolyte. Concernant les anodes, deux types d'anode peuvent être utilisés et qui sont anode soluble et anode insolubles. Pour le premier cas, l'électro zingage. Se sera alors avec des anodes de Zinc hante pureté. Pour le second cas, l'utilisation d'anodes faites appel a des matériaux bien plus nobles que le Zinc, les plus souvent les alliages a base de plomb.

I -4-1-2 PARAMETRE DE DEPOT ELECTROLYTIQUE :

Les paramètres et les secteurs de l'électrolyse qui peuvent influencés sur la formation de dépôt obtenus par vois électrolytique sont :

- La densité de courant.
- l'agitation.
- La température.
- La concentration saline.
- L'acidité de l'électrolyse.
- L'addition d'agent spécifique.

I -4-1-3 - DESCRIPTION DE LA LIGNE D'ELECTROZINGAGE

Le procédé de l'électrodéposition c'est presque comme les mêmes autres procédés de déposition concernant la préparation de la surface des matériaux à revêtir. Les tôles avant d'être revêtir ils procèdent successivement l'opération de dégraissage et décapage.

I -4-2-1- ETAMAGE :

L'étude de l'étamage d'un acier se fait à travers la description des mécanismes précédent cens différent étapes la fabrication du fer-blanc. Les divers électrolytes utilisés sont notamment présentés en termes de composition, d'avantages et d'inconvénients de mise en œuvre. Le mode de fabrication initial du fer-blanc consistait en un étamage à chaude au cours duquel la pièce à étamer était plongée dans un d'étain fondu.

I -4-2-2- ETAMAGE ELECTROLYTIQUE :

Comme tout traitement de surface, le dépôt d'étain est un procédé d'une série d'opération importantes car conditionnant le ban déroulement de revêtement électrolytique. Un mauvais état de surface de l'acier peut entrainer l'obtention d'une mauvaise déposition. Après avoir préparé les matériaux à revêtir généralement l'acier par les procédé les plus utilisés et qui sont le dégraissage et le décapage, ces acier possèdent

L'opération de l'étamage. De façon générale, un bain de l'étamage doit satisfaire aux conditions suivantes :

- Un coût bas.
- Un rendement de dépôt élevé.
- Une large plage utile de densité de courant.
- Une résistance faible.
- Une agressivité chimique limitée vis-à-vis des installations.

I -4-2-3-CHROMAGE:

Le chromage de l'acier pour une utilisation en emballage alimentaire s'effectue électrolytiquement à partir d'un bain d'acide chromique. On obtient ainsi le fer chromé composé d'un revêtement de chrome métallique et d'oxyde de chrome, ce produit s'est

Développé à partir du procédé supercoat de nippon steel, et il compte à des exigences comme revêtement métallique à coût réduit, relative facilité d'électrodéposition, bonne protection du fer contre la corrosion atmosphérique, bonne adhérence.

I -5- DEPOSITON CHIMIQUE ET PHYSIQUE PHASE VAPEUR:

La nécessité d'accroître et la durée de vie des matériaux notamment les outils a conduit ces dernières années à un développement et parmi les techniques utilisées figurent les dépôts physique et chimique en phase vapeur

D'une façon générale, la technologie des procédés d'élaboration de couches minces peut être divisée en trois composantes:

1. Une source : dont la matière à déposer va partir sous forme d'ions. D'atomes ou de groupement d'atomes ou encore de molécules.
2. Un substrat qui présente la pièce à revêtir.
3. Un milieu, qui sépare la source du substrat et qui est le siège du phénomène de transfert de matière en phase vapeur. Dans le cas où elle résulte d'une réaction chimique ou bien de la décomposition d'une molécule, le dépôt est chimique en phase vapeur ; tel que l'évaporation thermique ou la pulvérisation par des ions, le dépôt physique en phase vapeur.

I -5-1 -DEPOSITION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR :

Ce procédé est composé d'un composé volatil à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant ainsi un produit solide. La température élevée du four fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser la diffusion des atomes apportés à la surface dans le substrat. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de la réaction et assure généralement une bonne adhérence au revêtement.

Ce procédé à deux variantes technique permet de déposer pratiquement tout les métaux, alliage ou composés métalliques, sur des matériaux conducteurs ou isolants.

1. Procédé dits statique :

Dans ce procédé les pièces à revêtir sont placées au sein du ciment 'élément donneur et agent chimique', dans une enceinte semi étanche qui est introduire dans un four maintenu à la température, l'agent chimique réagit avec l'élément donneur pour former in situ le composé gazeux du ou des corps à déposer.

2. Procédés dits dynamique :

A ce jour, en ce qui concerne les procédés dits dynamique et plus particulièrement la technique PACVD "assisté par plasma ", les données scientifiques et technologiques acquises ne sont pas suffisantes pour envisager prochainement une ligne de production de revêtement métallique sur produits plats. Il existe un certain nombre de Limitations :

- Des pollutions chimiques du revêtement par une décomposition incomplète de certaines molécules gazeuses.
- Des températures élevées souvent nécessaires, de l'ordre de 600 °C, il existe des organes métalliques " qui peuvent se décomposer à plus basse température mais leur synthèse est encore difficile et les risques d'explosion non négligeables.
- Des gaz utilisés ou produits de décomposition souvent toxiques ou corrosifs.
- Des vitesses de dépôt trop faibles pour permettre un traitement au défilé

I -5-2 DÉPOSITION PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR :

Par comparaison au CVD, le PVD permet de beaucoup mieux contrôler la structure, les propriétés et la vitesse de déposition. Du fait qu'elles opèrent à température relativement basse, plusieurs chercheurs réfèrent les techniques CVD.

Les différentes catégories de dépôt physique en phase vapeur se distinguent principalement par le mode de production de la vapeur et par la nature du gaz constituant le milieu. De nombreux travaux ont été faits et des résultats intéressants ont été obtenus par ce procédé composant l'évaporation, la pulvérisation et dépôt ionique.

I -5-2-1 ÉVAPORATION :

L'évaporation sous vide est la plus simple, la plus ancienne et la plus répandue à l'échelle industrielle. Elle consiste à chauffer jusqu'à une température permettant, selon le vide réalisé dans l'enceinte 10⁻¹ à 10⁻⁵ mbar l'obtention d'une tension de vapeur suffisante. Lorsque le matériau est chauffé par l'intermédiaire d'un creuset. Lui-même porté à haute température, il s'agit de

l'évaporation thermique. Par ce moyen, seuls les matériaux qui ont des fortes tensions de vapeurs à basse température peuvent être évaporés.

Cette technique permet d'élaborer du revêtement d'alliage métallique plus ou moins complexes. Le principe consiste à réaliser une évaporation simultanée de différents

éléments constituant l'alliage à l'aide d'un système multi creusets. Dans le cas de l'élaboration des revêtements de céramique "carbures, nitrures, oxyde" le procédé est l'évaporation réactive RE. Le principe consiste à faire évaporer le matériau métallique dans une atmosphère réactive.

I -5-2-2 PULVERISATION:

Dans l'ensemble des procédés de pulvérisation, le plasma est véritablement considéré comme une source de vapeur élémentaire sauf dans le cas de triode qui permet de réaliser toute sorte de dépôts sur différents matériaux.

Les techniques de déposition par pulvérisation développées ces dernières années sont plusieurs et peuvent être regroupées en quatre procédés usuels qui sont diode continue, radiofréquence, magnétron et triode.

Le premier est un procédé ancien, peu performant et qui peut être utilisé en raison de sa grande simplicité. Ce système offre la possibilité de déposer des matériaux conducteurs ou l'attraction des ions est continue.

Le deuxième procédé est utilisé pour les matériaux diélectriques " pulvérisation " ou "recouvrement" en utilisant une tension alternative. Le mécanisme est alors comme suit: pendant les alternances positives, ce sont les électrons qui viennent bombarder la cathode, pendant les alternances négatives, ce sont les ions. Les électrons étant plus mobiles que les ions, il y a accumulation de la charge négative d'auto polarisation sur la cathode.

Le système magnétron est un perfectionnement de CD qui résulte de la combinaison d'un champ électrique entre deux électrodes pour augmenter l'efficacité de l'effet ionisant.

Dans le procédé triode, la production d'une décharge se fait par des électrons émis à partir d'une cathode chauffée par l'effet joule à 2500 C et accélérés par un champ électrique appliqué entre deux électrodes. Ce système peut être assisté par un champ magnétique qui permet d'allonger les trajectoires électroniques et augmente ainsi la possibilité d'ionisation par choc.

I -5-2-3 DEPOT IONIQUE :

Ce procédé consiste à évaporer le matériau de la même façon que l'évaporation thermique. La seule différence réside dans le fait que la vapeur passe à travers une décharge électrique lumineuse avant d'arriver au substrat. Dans ce procédé, le substrat soumis à un bombardement par les espèces énergétiques.

Dans le procédé de dépôt ionique, la gamme de paramètre d'énergie des particules s'étend de quelques dizaines à plusieurs centaines d'électronvolts. Il est souvent admis que le dépôt ioniques permettent d'obtenir des couches ayant une très bonne adhésion au substrat et un bon pouvoir de recouvrement relatif aux procédés d'évaporation et de pulvérisation. Par contre, les inconvénients de dépôt ionique associés avec la réaction des défilant ponctuels ont certainement moins de conséquences pour les propriétés des couches dures.

C'est vers 1970 que l'implantation ionique est devenue une technique commercialement utilisé dans la fabrication des circuits intégrés. En métallurgie, le développement de l'implantation ionique n'a pas été aussi rapide ni aussi spectaculaire que dans la microélectronique. Des travaux sur les applications de l'implantation ionique dans les métaux ne sont apparus que vers 1969.

Vers 1972, des travaux publiés montrent que l'implantation d'azote et d'autres éléments dans les aciers permet de réduire l'usure et le frottement. D'autres propriétés mécaniques comme la dureté et la fatigue sont aussi améliorées par l'implantation. Depuis une dizaine d'années, le secteur biomédical est l'un des utilisateurs de l'implantation ionique. En effet un traitement superficiel des prothèses orthopédiques et dentaires permet d'améliore la résistance à l'usure et de réduire les frottements tout en assurant une bonne biocompatibilité.